

A

5/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008982028

WPI Acc No: 1992-109297/ 199214

XRAM Acc No: C92-050528

XRPX Acc No: N92-081747

Regenerated collagen with good water-resistance and without colouring -  
prepd. by treating collagen regenerated from animal skin with aq. soln.  
of formaldehyde, and then dipping in aq. soln. of aluminium salt

Patent Assignee: KANEGAFUCHI CHEM KK (KANF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4050370	A	19920219	JP 90157831	A	19900615	199214 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90157831 A 19900615

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
<u>JP 4050370</u>	A		7		

Abstract (Basic): JP 4050370 A

Collagen regenerated from animal skin is treated with aq. soln. of  
formaldehyde; then it is dipped in aq. soln. of an Al salt of pH 2.5-5  
for 0.5-3 hours.

Pref. for the aq. formaldehyde treatment, the temp. is pref.  
raised from lower than 30-60 (70) deg.C during the treatment. As the Al  
salt, sulphate, chloride or alum is used; its concn. is pref. 0.3-3  
wt.% as Al oxide.

USE/ADVANTAGE - Regenerated collagen fibre is used for wig, fake  
fur or thread for surgical operation. This method gives good  
water-resistance without colouring the prod. The time of dipping in the  
aq. soln. of Al salt is important.

Dwg.0/0

Title Terms: REGENERATE; COLLAGEN; WATER; RESISTANCE; COLOUR; PREPARATION;  
TREAT; COLLAGEN; REGENERATE; ANIMAL; SKIN; AQUEOUS; SOLUTION;  
FORMALDEHYDE; DIP; AQUEOUS; SOLUTION; ALUMINIUM; SALT

Derwent Class: A11; A87; A96; D22; F06; P34

International Patent Class (Additional): A61L-015/16; A61L-017/00;

A61L-027/00; D01F-004/00; D06M-011/00; D06M-013/12; D06M-101/14

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A12-S05R; D09-C; D09-D; F01-H06; F03-C02A

Plasdoc Codes (KS): 0229 1986 2095 2486 2524 2589 2609 2761 2768 3251

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03- 256 32& 347 358 481 516 518 53& 532 533 535 541 549 643 645  
728 198 209 248 252 258 260 276 276 325

Derwent Registry Numbers: 0001-S; 0001-U

SYSTEM:OS - DIALOG OneSearch

File 123:CLAIMS(R)/Current Legal Status 1980-2002/Jul 16

(c) 2002 IFI/CLAIMS

\*File 123: Reassignments current through June 7, 2002.

File 340:CLAIMS(R)/US Patent 1950-02/JUL 18

(c) 2002 IFI/CLAIMS(R)

\*File 340: Application & grant publications are in 1 record. See  
HELP NEWS340 & HELP ALERTS340 for search, display & Alert info.

File 342:Derwent Patents Citation Indx 1978-01/200209C

(c) 2002 Thomson Derwent

\*File 342: Price changes as of 1/1/02. Please see HELP RATES 342.

Updates 200160-200208 being replaced; please see HELP NEWS 342.

File 344:CHINESE PATENTS ABS MAY 1985-2002/MAY

(c) 2002 EUROPEAN PATENT OFFICE

File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat 1968-2002/UD=200228

(c) 2002 EPO

File 347:JAPIO Oct 1976-2002/Mar(Updated 020702)

(c) 2002 JPO & JAPIO

\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.

Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

File 348:EUROPEAN PATENTS 1978-2002/Jul W02

(c) 2002 European Patent Office

File 349:PCT FULLTEXT 1983-2002/UB=20020718,UT=20020711

(c) 2002 WIPO/Univentio

File 351:Derwent WPI 1963-2002/UD,UM &UP=200246

(c) 2002 Thomson Derwent

\*File 351: Please see HELP NEWS 351 for details about U.S. provisional  
applications.

File 353:Ei EnCompassPat(TM) 1964-200229

(c) 2002 Engineering Info., Inc.

\*File 353: Ei EnCompassPat/Ei EnCompassLit combined usage is  
limited to 2 hrs/yr.

File 371:French Patents 1961-2002/BOPI 200209

(c) 2002 INPI. All rts. reserv.

File 447:IMSWorld Patents International 2002/Jun

(c) 2002 IMSWorld Publ. Ltd.

File 652:US Patents Fulltext 1971-1975

(c) format only 2002 The Dialog Corp.

\*File 652: Reassignment data current through Dec 12, 2001 recordings.

Coverage years changed. See HELP NEWS 652. SORT is not working.

File 654:US PAT.FULL. 1976-2002/Jul 23

(c) FORMAT ONLY 2002 THE DIALOG CORP.

\*File 654: is redesigned with new search and display features. See  
HELP NEWS654 for details. Reassignments current through Dec. 12, 2001.

File 670:LitAlert 1973-2002/UD=200229

(c) 2002 Thomson Derwent

\*File 670: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 670.

Set Items Description

--- -----

?s pn=jp 47024199

S1 0 PN=JP 47024199

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-50370

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月19日

D 06 M 13/127  
A 61 L 15/16  
17/00  
27/00  
D 01 F 4/00  
D 06 M 11/00  
// D 06 M 101:14

Z 7038-4C  
A 7038-4C  
9047-3B

9048-3B D 06 M 13/14  
9048-3B 11/04  
6779-4C A 61 L 15/01

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 着色のない再生コラーゲンの製造法

⑮ 特 願 平2-157831

⑯ 出 願 平2(1990)6月15日

⑰ 発 明 者 高 田 雅 彦 兵庫県加古川市平岡町高畑385-7  
⑰ 発 明 者 古 川 満 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63  
⑰ 発 明 者 村 田 照 一 兵庫県高砂市西畑1丁目12-30  
⑰ 発 明 者 笹 山 篤 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63  
⑱ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
⑲ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

明 細 書

1 発明の名称

着色のない再生コラーゲンの製造法

2 特許請求の範囲

- 1 コラーゲンをホルムアルデヒド水溶液で処理したのち、pH 2.5～5のアルミニウム塩水溶液中に0.5～3時間浸漬することを特徴とする着色のない再生コラーゲンの製造法。
- 2 ホルムアルデヒド水溶液で処理する際に、該ホルムアルデヒド水溶液の温度を上げながら処理する請求項1記載の着色のない再生コラーゲンの製造法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は着色のない再生コラーゲンの製造法に関する。さらに詳しくは、頭髮、毛皮用繊維、手術糸などとして、また不織布、フィルムなど

としても好適に使用しうる無着色で耐水性にすぐれた再生コラーゲンの製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来からコラーゲンは、タンパク繊維のなかでは絹と同様に高強度を発現することから頭髮や毛皮用などの獣毛調繊維に、また生体適合性がよいことから外科用縫合糸や創傷面被覆用の不織布といった医療用繊維に用いる試みがなされている。

一般に、コラーゲンから再生コラーゲンを製造する際には、コラーゲンにはアルカリまたは酵素処理が施されるが、このような処理を施したばあいには、コラーゲンのテロペプチドが分解除去されるため、該コラーゲンは水に可溶のものとなり、また該コラーゲンからえられた再生コラーゲン繊維やフィルムもやはり水に可溶のものとなり、さらに該再生コラーゲン繊維やフィルムは水分を含有したばあいには、30～40℃程度の温度で収縮しはじめるなど耐水性がわるくなるため、前記処理が施された再生コラー

ゲンは、前記した用途には使用しえないものであった。

そこで、えられる再生コラーゲンの耐水性を向上せしめる方法として、各種クロム塩、アルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩なめしを施す方法やホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなどのアルデヒドなめしを施す方法が提案されている。

前記金属塩なめしを施す方法およびアルデヒドなめしを施す方法は、いずれも再生コラーゲンに水不溶性を付与する方法であり、とくにこれらの方法のなかでも、クロム塩なめしを施す方法は、熱水収縮を小さくするので好ましい方法とされている。

しかしながら、クロム塩なめしを施す方法では、えられる再生コラーゲンが緑色に着色してしまうため、その用途に制限があった。また、前記クロム塩なめしを施す方法以外の方法として、前記したように、アルミニウム塩なめし、ジルコニウム塩なめしやアルデヒドなめしを施

す方法などがあるが、これらの方法では、いずれもクロム塩なめしを施す方法に比して低い温度でコラーゲンが収縮するので、実用的な方法ではなかった。

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて、着色せずに熱水収縮が改良され、かつ耐水性にすぐれた再生コラーゲンをうるべく鋭意研究を重ねた結果、かかる諸物性をすべて具備した再生コラーゲンを比較的短時間で製造しうる方法をようやく見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明はコラーゲンをホルムアルデヒド水溶液で処理したのち、pH 2.5~5のアルミニウム塩水溶液中に0.5~3時間浸漬することと特徴とする着色のない再生コラーゲンの製造法に関する。

#### 【作用および実施例】

本発明の再生コラーゲンの製造法は、前記し

たように、コラーゲンをホルムアルデヒド中で処理したのち、特定のpHを有するアルミニウム塩水溶液中に特定の時間浸漬することと特徴とする方法である。

コラーゲンに単にホルムアルデヒドなめしまたはアルミニウム塩なめしを施しても熱水収縮を充分に改善することができない。

そこで、従来のコラーゲンにホルムアルデヒドなめしを施したあとに、アルミニウム塩なめしを施す方法が考えられるが、このような方法を単に採用したばあいには、ホルムアルデヒドなめしを施したばあいに比べてさらに熱水収縮開始温度が低下することが判明した。

この原因は定かではないが、おそらくアルミニウム塩なめしを施す際にはpHが2.5~5の酸性領域に調整されるが、このような酸性領域では、いったんコラーゲンと反応したホルムアルデヒドが離脱するものと推定される。

ところが、本発明者らの研究したところによれば、アルミニウム塩の処理時間を通常の方法

と比べてかなり短時間に限定して処理したばあいには、意外なことに、熱水収縮開始温度が逆に高くなることが判明した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであり、本発明によればコラーゲンをホルムアルデヒド水溶液で処理したのち、特定のpHを有するアルミニウム塩水溶液中に特定の時間浸漬することにより、えられる再生コラーゲンの熱水収縮開始温度を高め、しかも着色のない再生コラーゲンをうることができる。

本発明においては、再生コラーゲンの原料としては、たとえば牛などの動物の屠殺後のフレッシュな生皮や塩漬けした生皮よりえられる床皮の部分が用いられる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状層に付着している肉質部を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去したのちに用いられる。

つぎに、前記不溶性コラーゲン繊維にはグリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの脂質、

類タンパク、アルブミンなどのコラーゲン以外のタンパク質などの不純物が存在しており、これらの不純物は、繊維化するにあたって紡出安定性、光沢や強伸度などの品質、臭気などに多大の影響を及ぼすため、たとえば石灰漬にして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐしたのち、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理などのような従来より一般に行なわれている皮革処理を施し、あらかじめこれらの不純物を除去しておくことが望ましい。

前記のようにして処理が施された不溶性コラーゲンには、つぎに不溶性コラーゲンの架橋しているペプチド部を切断するために可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては公知の一般に採用されているアルカリ可溶化法や酵素可溶化法などを適用することができる。

前記アルカリ可溶化法を適用したばあいには、たとえば塩酸などの酸で中和することが好ましい。なお、従来より知られているアルカリ可溶

を用いて溶解される。なお、えられたコラーゲン水溶液には必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、水不溶分である細かいごみを除去するために濾過を行なってもよい。

前記のごとくしてえられるコラーゲン水溶液には、さらに必要に応じてたとえば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

つぎに前記コラーゲン水溶液を、たとえば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無機塩水溶液中に浸漬することにより、再生コラーゲンが形成される。

前記無機塩水溶液としては、たとえば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性の無機塩の水溶液が用いられ、通常該無機塩の濃度は10～40重量%に調整されるが、本発明においてはこれら水溶性塩の種類や濃度は、前記したものに限定されるものではな

化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を採用してもよい。

前記酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲンをうることができるという利点を有するものであり、本発明において好適に採用する方法である。かかる酵素可溶化法としては、たとえば特公昭49-25829号公報や特公昭43-27513号公報などに記載された方法を採用することができる。

なお、本発明においては、前記アルカリ可溶化法および酵素可溶化法を併用してもよい。

かくして可溶化処理を施したコラーゲンに、pHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施したばあいには、品質などにすぐれた再生コラーゲンをうることができるので、これらの処理を施すことが好ましい。

つぎにえられた可溶化コラーゲンは、たとえば1～15重量%、なかんづく2～10重量%程度の所定の濃度の原液になるように塩酸、酢酸、乳酸などでpHを2～4.5に調整した酸性水溶液

い。

前記無機塩水溶液のpHは、たとえばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常2～13、好ましくは4～12となるように調整されるのが望ましい。かかるpHは2未満であるばあいおよび13をこえるばあい、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維がえられにくくなる傾向がある。また無機塩水溶液の温度はとくに限定はないが、通常35℃以下であることが好ましい。かかる温度は35℃よりも高いばあい、可溶性コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。なお、前記温度の下限はとくに限定はなく、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整されればよい。

また、前記無機塩水溶液には、繊維の開繊性を向上させるために、ホルムアルデヒドを適量添加してもよい。このようにホルムアルデヒドを添加したばあいには、ホルムアルデヒドが短

時間で反応し、コラーゲンがすぐには水に溶けなくなり、つぎの水洗およびオイリングの処理を容易に施すことができるようになる。ホルムアルデヒドを添加したばあいの滞留時間は、通常0.3秒～30分間、なかんづく3秒～15分間であることが好ましい。前記滞留時間は、0.3秒間未満であるばあい、コラーゲンとアルデヒドの反応が充分でなくなり、また30分間以上では工程の連続化が困難となりやすい。

前記再生コラーゲンは、無機塩水溶液が含浸された湿潤状態または無機塩水溶液にホルムアルデヒドを添加したばあいには水洗後の湿潤状態で、あるいはそれぞれ乾燥が施された状態でつぎの処理が施されるが、本発明においては、いずれの状態のものであっても目的とする耐水性を有する再生コラーゲンがえられる。

まず、再生コラーゲンをホルムアルデヒド水溶液に浸漬する処理について説明する。

ホルムアルデヒド水溶液の濃度は0.05～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、さらに好

ましくは0.3～5重量%となるように調整される。かかる濃度は0.05重量%未満であるばあい、反応が遅くなり、目的とする熱水収縮開始温度に達しないようになり、また10重量%をこえるばあい、工業的な取扱いが難しくなり、また環境面や作業面で好ましくないことがある。

前記ホルムアルデヒド水溶液のpHは、ホウ酸や酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常7～13に調整される。かかるpHは7未満であるばあい、ホルムアルデヒドとアミンの反応が遅くなって目的とする熱水収縮開始温度に達せず、また13をこえるばあい、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなる。

なお、前記ホルムアルデヒド水溶液がコラーゲン中に急激に吸収されて濃度むらを起こさないようにするために、硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムなどの無機塩を適量添加してもよい。

前記ホルムアルデヒド水溶液で前記コラーゲンに処理を施す際の該ホルムアルデヒド水溶液

の初期の温度は、コラーゲンの変性を防ぐために、40℃以下、好ましくは35℃以下、とくに好ましくは30℃以下となるように調整する。

なお、前記初期の温度で再生コラーゲンをホルムアルデヒド水溶液に浸漬する時間は、コラーゲンとホルムアルデヒドとの反応を進め、熱水収縮開始温度を上げる必要があり、この点から5分間以上、好ましくは15分間以上であることが望ましい。

かくして前記コラーゲンをホルムアルデヒド水溶液で処理すれば、両者のあいだで反応が進むにつれて熱水収縮開始温度が上昇するが、さらに熱水収縮開始温度の上昇に応じてホルムアルデヒド水溶液での処理温度を高くすればえられる再生コラーゲンの熱水収縮温度がより一層高くなる。

しかも、本発明においては、前記コラーゲンの熱水収縮開始温度以下の温度でホルムアルデヒド水溶液の温度を上昇させていくので、コラーゲンの処理に要する時間を短縮することがで

きるという利点がある。前記ホルムアルデヒド水溶液の温度を上昇させる際には、連続して温度を上昇させてもよく、また段階的に温度を上昇させてもよい。かかる温度を上昇させる際の温度の上昇速度は、ホルムアルデヒド水溶液の濃度、コラーゲンの使用量などによって異なるので一概には決定することができないため、前記熱水収縮開始温度を通宜調べたのちに、温度を上昇することが好ましい。

前記コラーゲンをホルムアルデヒド水溶液で処理するときの最高処理温度は、通常40℃よりも高くなるように調整する。かかる最高処理温度は、好ましくは45～80℃、さらに好ましくは50～75℃、とくに好ましくは60～70℃である。前記最高処理温度は、40℃以下であるばあいには、処理に長時間を要し、生産性が低下するようになる。なお、80℃よりも高いばあいには、熱水収縮開始温度をこえる温度で処理することになり処理中にコラーゲンが収縮するようになる傾向がある。

つぎに、前記ホルムアルデヒド水溶液で処理が施されたコラーゲンは、水洗を施し、未反応のホルムアルデヒドを除去したあとに、アルミニウム塩水溶液に浸漬する処理が施される。以下にかかる処理について説明する。

前記アルミニウム塩水溶液に用いられるアルミニウム塩としては、たとえば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、シロウバンなどがあげられ、これらアルミニウム塩は単独または2種以上混合して用いられる。前記アルミニウム塩水溶液におけるアルミニウム塩の濃度は、酸化アルミニウムの重量に換算して0.1~5重量%、なかんづく0.3~3重量%であることが好ましい。かかるアルミニウム塩の濃度は、0.1重量%未満では熱水収縮開始温度を高めることが困難となり、また5重量%をこえるばあいには再生コラーゲンが脆くなり、光沢が低下するなどの品質の低下を招く傾向がある。

前記アルミニウム塩水溶液のpHは、たとえば塩酸、硫酸、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化ナ

トリウム、炭酸ナトリウムなどを用いて通常2.5~5に調整される。かかるpHは2.5未満であるばあいには、反応したホルムアルデヒドが離脱するためか熱水収縮開始温度が低下し、また5をこえるばあいには、アルミニウム塩の沈澱を生じるようになり、再生コラーゲンに浸透しにくくなる傾向がある。なお、pHは最初は2.5~3.5に調整して十分にアルミニウム塩水溶液を再生コラーゲン内に浸透させ、しかるのちにたとえば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを添加して3.5~5に調整してなめし処理を完結させることが好ましい。

また、前記アルミニウム塩水溶液の液温は50℃以下、好ましくは40℃以下であることが望ましい。かかる液温は50℃をこえるばあいには、反応したホルムアルデヒドが離脱するためか熱水収縮開始温度が低下してしまう。

前記アルミニウム塩水溶液に再生コラーゲンを浸漬する時間は、0.5~3時間、好ましくは1~2時間とされる。かかる浸漬の時間は、

0.5時間未満であるばあいには、アルミニウム塩の反応が進みにくく、熱水収縮開始温度が高くなり、また3時間をこえるばあいには、反応したホルムアルデヒドが離脱するためか熱水収縮開始温度が低くなる。

なお、アルミニウム塩が再生コラーゲン中に急激に吸収されて濃度むらを生じないようにするために、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどの無機塩を通宜前記アルミニウム塩水溶液に添加してもよい。

つぎに水洗、オイリングおよび乾燥からなる処理について説明する。えられた再生コラーゲンに水洗が施されるのは、塩による油剤の塩析を防止したり、乾燥機内で乾燥時に再生コラーゲンから塩が析出し、かかる塩によって再生コラーゲンに切れが発生したり、生成した塩が乾燥機内で飛散し、乾燥機内の熱交換器に付着して伝熱係数が低下するのを防ぐためである。また、前記のごとく、さらにオイリングを施したばあいには、乾燥時における繊維の膠着防止の

効果をさらに高めることができる。

前記したように、従来のようにクロムのような金属イオンを用いてなめし処理を施したばあいには、着色が発生したり、煩雑な処理条件を必要とし、また着色の面では問題のないアルミニウム、ジルコニウム、チタンなどの金属イオンを用いてなめしたばあいには、煩雑なpHの再調整を要したり、処理時間が長くなるなどの問題が依然として残る。

一方、本発明の製造法では、前記のような問題がなく、着色のない熱水収縮開始温度の高い再生コラーゲンをうることができるので、本発明の利点は多大である。

つぎに本発明の再生コラーゲンの製造法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化したのち、塩酸水溶液で溶解し、pH 2.8、コラーゲ

ン濃度 5.8重量%に調整した原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10mmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.4mm、孔長0.5mm、孔数50からなる紡糸ノズルを通し、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを10に調整した硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ吐出した。20分間凝固浴中に浸漬したのち、紡糸繊維を25℃の水洗浴に通して凝固液を洗浄し、ついでアミン当量3000のアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルコニック型ポリエチル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の熱風乾燥機内で緊張下で乾燥させた。

つぎに、えられた乾燥繊維を、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを10に調整し、ホルムアルデヒド1重量%および硫酸ナトリウム5重量

%を含有した水溶液中に25℃で2時間浸漬した。このとき、繊維の熱水収縮開始温度は67℃であった。ついで、前記水溶液を80℃に加熱し、2時間浸漬した。このとき、繊維の熱水収縮開始温度は74℃であった。

前記水溶液での処理後、繊維を60℃の温水で洗浄した。

つぎに硫酸アルミニウムを酸化アルミニウム換算で1重量%、硫酸ナトリウムを3重量%含有した水溶液を希硫酸でpHを2.8に調整した25℃の水溶液中に、前記でえられた繊維を30分間浸漬し、さらに炭酸ナトリウムを加えてpHを4.0に調整し、25℃で1時間浸漬してアルミニウム塩水溶液によるなめし処理を施した。

つぎに、えられた繊維を60℃の温水で洗浄し、80℃の熱風乾燥機で緊張下に乾燥した。

えられた再生コラーゲン繊維は、有害な着色がなく、繊維80d、強度2.7g/d、伸度22%、ヤング率520kg/mm<sup>2</sup>であり、熱水収縮開始温度79℃を有していた。

なお、熱水収縮開始温度は、各温度の熱水に繊維を浸漬したときの収縮率を測定し、収縮をはじめめる直前の温度を測定した。また、収縮率は、以下の測定方法によって求めた。

すなわち、試長30cm、総繊維度2000dの繊維束を各温度の熱水に30分間浸漬したあと、乾燥して試長を測定し、式：

$$[\text{収縮率}] = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100$$

(式中、 $l_0$ は浸漬前の試長、 $l$ は浸漬後の試長を示す)に基づいて求めた。

#### 比較例1

実施例1において、アルミニウム塩水溶液によるなめし処理として、硫酸アルミニウムを酸化アルミニウム換算で1重量%、硫酸ナトリウムを3重量%含有した水溶液を希硫酸でpHを2.8に調整し、この25℃の水溶液に前記でえられた繊維を30分間浸漬し、ついでpHを4.0に調整し、25℃で5時間浸漬したほかは、実施例1

と同様にして再生コラーゲン繊維をえた。

えられた再生コラーゲン繊維は、繊維63d、強度2.7g/d、伸度21%、ヤング率550kg/mm<sup>2</sup>、熱水収縮開始温度67℃のものであった。

#### 実施例2

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化処理したのち、塩酸水溶液で溶解し、pH2.8、コラーゲン濃度6.2重量%に調整した原液を減圧下で攪拌脱泡し、ピストン式紡糸原液タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10mmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.12mm、孔長0.5mm、孔数300からなる紡糸ノズルを通し、酢酸および酢酸ナトリウムでpHを3.2に調整した硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ吐出した。凝固浴出の紡糸繊維を50℃の熱風乾燥機で緊張下に乾燥させたのち、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを10に調整し、ホルムアルデヒド2重量%および硫酸ナトリウム15重量%



を含有した水溶液中に20℃で5時間浸漬した。このとき繊維の熱水収縮開始温度は65℃であった。前記水溶液での処理後、60℃の温水で水洗した。

つぎに塩化アルミニウムを酸化したアルミニウム換算で0.5重量%、硫酸ナトリウムを3重量%含有した水溶液を塩酸でpHを2.8に調整し、この水溶液に25℃で1時間浸漬し、さらに炭酸ナトリウムを加えてpHを4.3に調整して25℃で1.5時間浸漬した。つぎに、80℃の温水で水洗し、シリコーン系油剤1重量%水溶液に浸漬したのち、80℃の熱風乾燥機で緊張下に乾燥した。えられた再生コラーゲン繊維は繊維度5d、強度3.2g/d、伸度20%、ヤング率550kg/mm<sup>2</sup>、熱水収縮開始温度72℃であった。

#### 比較例2

実施例2において、ホルムアルデヒド2重量%および硫酸ナトリウム15重量%を含有した水溶液で処理することを除いたほかは、実施例2と同様にして再生コラーゲン繊維をえた。

えられた再生コラーゲン繊維は、繊維度5d、強度3.2g/d、伸度21%、ヤング率540kg/mm<sup>2</sup>、熱水収縮開始温度52℃のものであった。

以上の結果から、本発明の実施例1および2では、着色がなく、しかも熱水収縮開始温度が高く、かつ機械的強度にすぐれた再生コラーゲン繊維を比較的短時間で製造しうることがわかる。

#### 【発明の効果】

本発明の方法にしたがえば、着色がなく、かつ従来の方法よりも高い熱水収縮開始温度をもつ再生コラーゲンを比較的短時間で製造することが可能となり、えられた再生コラーゲンは用途に応じて所望の色に着色することができるばかりでなく、繊維やフィルムを加工する際に要求される高温にも耐えうる。たとえば頭髮に用いられたばあいには、100℃以上の高温でカーセットやリカールを施すことができるものであるので、本発明の方法は、工業的利用価値がきわめて大きい方法である。